

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

IN RE APPLICATION OF: Masayuki IKENO, et al.

GAU:

SERIAL NO: New Application

EXAMINER:

FILED: Herewith

FOR: ONE-PART ORGANOPOLYSILOXANE GEL COMPOSITION

REQUEST FOR PRIORITY

COMMISSIONER FOR PATENTS  
ALEXANDRIA, VIRGINIA 22313

SIR:

- ☐ Full benefit of the filing date of U.S. Application Serial Number , filed , is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §120.
- ☐ Full benefit of the filing date(s) of U.S. Provisional Application(s) is claimed pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119(e): Application No. Date Filed

- ☒ Applicants claim any right to priority from any earlier filed applications to which they may be entitled pursuant to the provisions of 35 U.S.C. §119, as noted below.

In the matter of the above-identified application for patent, notice is hereby given that the applicants claim as priority:


<u>COUNTRY</u>	<u>APPLICATION NUMBER</u>	<u>MONTH/DAY/YEAR</u>
Japan	2002-358629	December 10, 2002

Certified copies of the corresponding Convention Application(s)

- ☒ are submitted herewith
- ☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee
- ☐ were filed in prior application Serial No. filed
- ☐ were submitted to the International Bureau in PCT Application Number  
Receipt of the certified copies by the International Bureau in a timely manner under PCT Rule 17.1(a) has been acknowledged as evidenced by the attached PCT/IB/304.
- ☐ (A) Application Serial No.(s) were filed in prior application Serial No. filed ; and
- ☐ (B) Application Serial No.(s)  
☐ are submitted herewith  
☐ will be submitted prior to payment of the Final Fee

Respectfully Submitted,

OBLON, SPIVAK, McCLELLAND,  
MAIER & NEUSTADT, P.C.

  
\_\_\_\_\_  
Norman F. Oblon

Registration No. 24,618

Customer Number

22850

Tel. (703) 413-3000  
Fax. (703) 413-2220  
(OSMMN 05/03)

C. Irvin McClelland  
Registration Number 21,124

日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application: 2002年12月10日

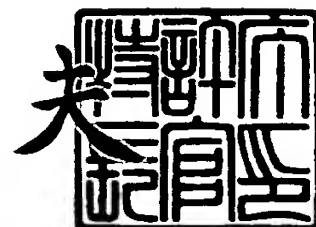
出願番号  
Application Number: 特願2002-358629  
[ST. 10/C]: [JP2002-358629]

出願人  
Applicant(s): 信越化学工業株式会社

2003年 8月22日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

今井康夫



出証番号 出証特2003-3068966

【書類名】 特許願

【整理番号】 P011350-0

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 C08L 83/07  
C08K 05/524  
C08K 05/14

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 池野 正行

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 田中 実行

【発明者】

【住所又は居所】 群馬県碓氷郡松井田町大字人見 1 番地 1 0 信越化学工業株式会社 シリコン電子材料技術研究所内

【氏名】 佐藤 一安

【特許出願人】

【識別番号】 000002060

【住所又は居所】 東京都千代田区大手町二丁目 6 番 1 号

【氏名又は名称】 信越化学工業株式会社

【代理人】

【識別番号】 100084308

【住所又は居所】 東京都千代田区神田小川町 3 - 6 日本分譲住宅会館ビル 岩見谷国際特許事務所

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩見谷 周志

【電話番号】 03-3219-6741

## 【手数料の表示】

【予納台帳番号】 043579

【納付金額】 21,000円

## 【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9102447

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 一液型オルガノポリシロキサンゲル組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

(A)  $R(CH_3)SiO$  単位：80.0～97.0モル％、 $RSiO_{1.5}$ ：1.0～10.0モル％、 $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0.5}$  単位：0.1～4.0モル％、および  $(CH_3)_3SiO_{0.5}$  単位：0.5～10モル％

[但し、これらの単位の合計は 100モル％であり、これらの単位を表す前記各単位式において、Rはメチル基、フェニル基、または式： $RfCH_2CH_2-$  (Rfは、鎖中にエーテル結合性酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキル基である) で表される基である]

からなり、1分子中に含まれる複数のRは同一または異なる、オルガノポリシロキサン： 100重量部、

(B) 式： $H(R^1)_2SiO_{0.5}$

[式中、 $R^1$ は独立にアルケニル基以外の非置換または置換の1価炭化水素基である]

で表される単位を1分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン：

本成分中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサン中に含まれるビニル基1個当たり、0.5～4.0個となる量、

(C) 白金系触媒： 有効量、

(D) 一般式： $P(OR^2)_3$

[式中、 $R^2$ は独立に非置換もしくは置換の1価炭化水素基および式： $-R^4-O-P(OR^2)_2$  (式中、 $R^2$ は前記のとおり、 $R^4$ は鎖中にエーテル結合性酸素原子を有していてもよい炭素数2～20の2価炭化水素基である) から成る群より選ばれる少なくとも1種の基である]

で表される珪リン酸エステル： (C)成分中の白金金属原子に対して2当量以上、並びに

(E) 有機過酸化物： (D)成分に対して2当量以上

を含有して成ることを特徴とする一液型オルガノポリシロキサンゲル組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、一液型オルガノポリシロキサンゲル組成物に関し、特に室温において良好な長期保存安定性を有する一液型オルガノポリシロキサンゲル組成物に関する。

【0002】

【従来技術】

従来、ケイ素原子に結合した水素原子（SiH）を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合したビニル基等のアルケニル基を有するオルガノポリシロキサン、および白金系触媒を含み、前記SiHのビニル基等への付加反応（ヒドロシリル化反応）により硬化物を得る付加反応硬化型オルガノポリシロキサン組成物（以下、単に「組成物」という）に、白金系触媒とともに、種々の付加反応抑制剤を配合し、室温における付加反応による硬化の進行を抑制して長期保存安定性を向上させ、かつ、使用時には加熱によって付加反応を促進させて硬化するようにさせることは周知である。例えば、付加反応抑制剤としてアセチレン系化合物（米国特許第3,445,420号明細書）、スルホキシド化合物（米国特許第3,453,234号明細書）、またはハイドロパーオキシド化合物（米国特許第4,061,609号明細書）を配合することが知られている。

【0003】

しかし、例えば、式： $\text{H}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ で表される1官能性単位を有する、即ち、分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを使用する場合、上記の反応抑制剤を配合しても、組成物の室温における付加反応による硬化の進行を有効に抑制することができないため、組成物の保存安定性が十分ではなかった。更に、上記の分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、分岐状構造のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの組み合わせである組成物の場合には、室温における長期保存安定性を図ることが一層困難であった。

## 【0004】

これらの問題を解決するために、米国特許第4584361号明細書には、ビニル基含有分岐状オルガノポリシロキサンと分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンとを含む組成物の室温における付加反応抑制剤として、*n*-ブチルアミン、*N,N*-ジブチルアミノプロピルアミン、*N,N,N',N'*-テトラメチルエチレンジアミン等のアミン化合物を用いることが記載されている。しかし、これらのアミン化合物はその沸点が低いために開放系での保存安定性に劣り、また組成物中に無機充填剤が配合されていると、その無機充填剤表面に吸着されてしまい、その付加反応抑制効果が著しく低下するという欠点を有しているため、未だ有効なものではなかった。

## 【0005】

一方、亜リン酸エステルを付加反応抑制剤として配合した組成物は、米国特許第3,188,300号明細書、特表2001-508096号公報、および特表2001-527111号公報に記載され、特開昭56-20051号公報には付加反応抑制剤としてリン化合物と有機過酸化物とを用いることが記載されている。しかし、前記文献の何れにも、亜リン酸エステルを付加反応抑制剤として用いた場合に、分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンを含む組成物において、室温における付加反応が有効に抑制できることについて記載されていない。更に、分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、分岐状構造のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの組み合わせを含む組成物の場合に、亜リン酸エステル、または亜リン酸エステルと有機過酸化物との組み合わせにより、室温における付加反応抑制が可能であることについては全く記載されていない。

## 【0006】

## 【発明が解決しようとする課題】

そこで、本発明の課題は、分子鎖末端にSiHを有するオルガノハイドロジェンポリシロキサンと、分岐状構造のアルケニル基含有オルガノポリシロキサンとの組み合わせを含む組成物の場合であっても、更に、組成物中に無機充填剤が配合されている場合にも、室温における付加反応が有効に抑制され、保存安定性が長期にわたって維持されている一液型オルガノポリシロキサングル組成物を提

供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく、鋭意検討した結果、本発明を完成させるに至ったものである。

即ち、本発明は、

(A)  $R(CH_3)SiO$  単位: 80.0~97.0モル%、 $RSiO_{1.5}$ : 1.0~10.0モル%、 $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0.5}$  単位: 0.1~4.0モル%、および  $(CH_3)_3SiO_{0.5}$  単位: 0.5~10モル%

[但し、これらの単位の合計は 100モル%であり、これらの単位を表す前記各単位式において、Rはメチル基、フェニル基、または式:  $RfCH_2CH_2-$  (Rfは、鎖中にエーテル結合性酸素原子を有していてもよいパーフルオロアルキル基である) で表される基である]

からなり、1分子中に含まれる複数のRは同一または異なる、オルガノポリシロキサン: 100重量部、

(B) 式:  $H(R^1)_2SiO_{0.5}$

[式中、 $R^1$ は独立にアルケニル基以外の非置換または置換の1価炭化水素基である]

で表される単位を1分子中に少なくとも2個有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン:

本成分中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、(A)成分のオルガノポリシロキサン中に含まれるビニル基1個当たり、0.5~4.0個となる量、

(C) 白金系触媒: 有効量、

(D) 一般式:  $P(OR^2)_3$

[式中、 $R^2$ は独立に非置換もしくは置換の1価炭化水素基および式:  $-R^4-O-P(OR^2)_2$  (式中、 $R^2$ は前記のとおり、 $R^4$ は鎖中にエーテル結合性酸素原子を有していてもよい炭素数2~20の2価炭化水素基である) から成る群より選ばれる少なくとも1種の基である]

で表される亜リン酸エステル: (C)成分中の白金金属原子に対して2当量

以上、並びに

(E) 有機過酸化物: (D) 成分に対して2当量以上  
を含有して成ることを特徴とする一液型オルガノポリシロキサンゲル組成物を提供  
する。

### 【0008】

#### 【発明の実施の形態】

以下に、本発明をより詳細に説明する。

ー(A) ビニル基含有分岐状オルガノポリシロキサンー

(A) 成分のオルガノポリシロキサンは本発明組成物の主剤（ベースポリマー）  
として使用されるものであり、上記のとおり、 $R(CH_3)SiO$  単位: 80.0~97.0  
モル%、 $RSiO_{1.5}$  単位: 1.0~10.0モル%、 $(CH_3)_2(CH_2=CH)SiO_{0.5}$  単  
位: 0.1~4.0モル%、および $(CH_3)_3SiO_{0.5}$  単位: 0.5~10モル%（これらの  
単位の合計は100モル%である）の各単位から成るものである。

### 【0009】

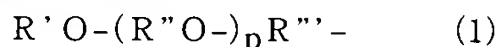
前記Rは、同一でも異なってもよく、メチル基、フェニル基、または式:  
 $RfCH_2CH_2-$ （Rfは、鎖中にエーテル結合性酸素原子を有していてもよいパー  
フルオロアルキル基である）で表される基である。

### 【0010】

Rfのパーフルオロアルキル基としては、鎖中にエーテル結合性酸素原子を有  
していないものである場合、炭素原子数が好ましくは1~12、更に好ましくは1  
~8のものがよく、具体的には、例えば、式:  $CF_3-$ 、 $C_4F_9-$ 、 $C_8F_{17}-$  等で  
表される基を例示することができる。

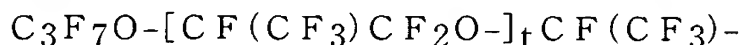
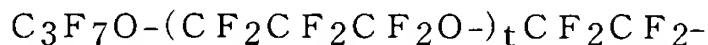
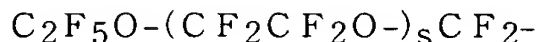
### 【0011】

また、Rfが鎖中にエーテル結合性酸素原子を有している場合には、例えば下  
記一般式(1):



〔式中、R'は炭素原子数1~4のパーフルオロアルキル基であり、R''およびR  
'''は独立に炭素原子数1~3のパーフルオロアルキレン基であり、pは0~10の  
整数である。〕

で表される基である。具体的には、下記式で表されるものを例示することができる。



〔上記式中、s は 0 ～ 4 の整数であり、t は 0 ～ 10 の整数である〕

#### 【0012】

本(A)成分中の上記式： $\text{R SiO}_{1.5}$ で表される 3 官能性単位は、(A)成分のオルガノポリシロキサンを分岐状構造のものとし、かつ、本発明の組成物に低温特性と速硬化性能を付与する上で重要な単位である。この単位の含有量は、上記のとおり、1.0～10.0モル%、好ましくは1.5～10.0モル%であり、前記含有量が少なすぎると(A)成分の直鎖状構造が多くなるため、前記特性および性能の付与が不十分となり、逆に多すぎると粘度の制御が困難になるという問題が生じる。

#### 【0013】

また、上記式： $(\text{CH}_3)_2(\text{CH}_2=\text{CH})\text{SiO}_{0.5}$ 、および式： $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ で表される 1 官能性単位は、いずれも末端基となる単位である。前者の含有量は 0.1～4.0モル%、好ましくは 0.5～3.0モル%であり、前記含有量が少なすぎると付加反応による硬化特性が乏しいものなり、逆に多すぎると硬化物の耐熱性に劣るという問題が生じる。また、後者の含有量は 0.5～10モル%、好ましくは 0.8～8モル%であり、前者と後者との合計の含有量は、上記式： $\text{R SiO}_{1.5}$ で表される 3 官能性単位の含有量（即ち、(A)成分の分岐状構造）に基づき自ずと定まるものである。

#### 【0014】

(A)成分のオルガノポリシロキサンは、公知の方法で製造することができる。例えば、上記各単位に対応するクロルシラン類を必要なモル比で混合し、共加水分解および縮合に供する方法、或いは、上記各単位の構造を有するポリシロキサンおよび／または環状シロキサン化合物の平衡化反応によって製造される。

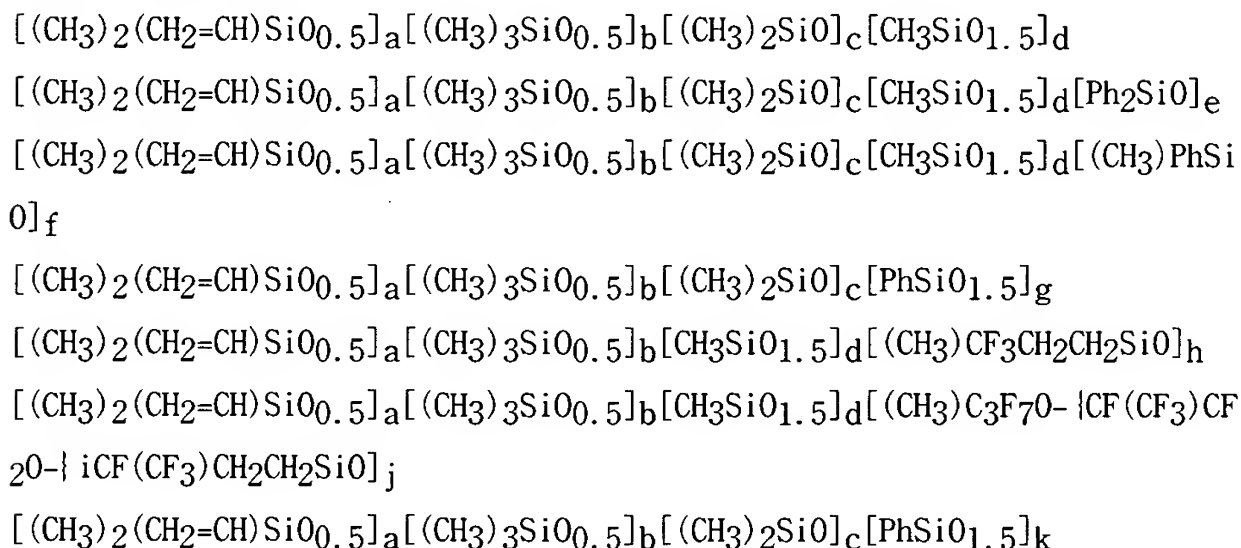
#### 【0015】

なお、この(A)成分のオルガノポリシロキサンは、25℃における粘度が、通常

、300～10,000mPa・sの範囲にあることが好適である。

### 【0 0 1 6】

以下に(A)成分のオルガノポリシロキサン具体例を示すが、これらに限定されるものではない。



(上記各式中、a、b、c、d、e、f、g、h、i、jおよびkは、それぞれ、上記粘度を満足するように選ばれる正の整数、Phはフェニル基(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)を示す。)

これらのオルガノポリシロキサンは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

### 【0 0 1 7】

—(B)オルガノハイドロジェンポリシロキサン—

(B)成分であるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、  
式： $\text{H}(\text{R}^1)_2\text{SiO}_{0.5}$

[式中、R<sup>1</sup>は独立に脂肪族不飽和基以外の非置換または置換の1価炭化水素基である]

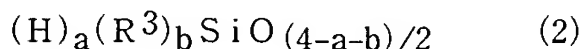
で表される、1官能性の、ジオルガノハイドロジェンシロキシ単位を1分子中に少なくとも2個含有するものである。即ち、このオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、少なくとも2個の分子末端のケイ素原子に水素原子が結合しているものである。

### 【0 0 1 8】

前記  $R^1$  は、非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは 1～12、更に好ましくは 1～8 の 1 価炭化水素基であり、具体的には、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基等のアラルキル基；または、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部がハロゲン原子、シアノ基等で置換されたクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等が挙げられ、中でもメチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

#### 【0019】

このオルガノハイドロジェンポリシロキサンとしては、例えば下記平均組成式 (2)：



で表され、かつ、式： $H(R^1)_2SiO_{0.5}$  ( $R^1$  は上記のとおり) で表される単位を 1 分子中に少なくとも 2 個含有するものである。

この平均組成式 (2) において、複数ある  $R^3$  は、独立に、前記  $R^1$  に関する定義と同じ非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基であるか、または、2 個の  $R^3$  同士が一緒になって低級アルキレン基を形成したものである。

#### 【0020】

上記  $R^3$  が非置換もしくは置換の 1 価炭化水素基である場合、上記  $R^1$  と同様な基が例示され、中でもメチル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

また、2 個の  $R^3$  が一緒になって形成される低級アルキレン基としては、エチレン基、トリメチレン基、メチルメチレン基、テトラメチレン基、ヘキサメチレン基等を挙げることができる。

また、 $a$  は  $0 < a \leq 2$  の数、 $b$  は  $0 < b \leq 3$  の数であり、ただし、 $0 < a + b \leq 3$  であり、好ましくは  $0.001 \leq a \leq 0.5$ 、 $0.8 \leq b \leq 2.2$ 、 $1 \leq a + b \leq 2.4$  である。

#### 【0021】

上記平均組成式 (2) で表されるオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、

上記のとおり式： $H(R^1)_2SiO_{0.5}$ で表される単位を1分子中に少なくとも2個含有するものであれば、特に制限されず、直鎖状または分岐状の何れの構造であってもよい。

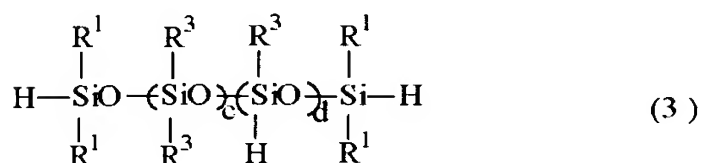
### 【0022】

また、この(B)成分のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、特に合成が容易である等の点で、25℃における粘度が1,000mPa・s以下、通常、0.1～1000mPa・s、特に0.5～500mPa・sのものが好ましい。

この(B)成分として、直鎖状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンは、例えば、下記一般式(3)：

### 【0023】

#### 【化1】



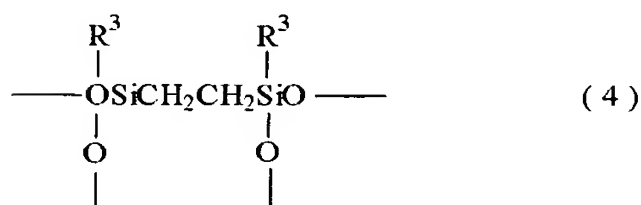
(式中、 $R^1$ および $R^3$ は上記のとおりであり、 $c$ 、 $d$ はそれぞれ独立に0または正の整数であり、 $c+d$ は上記粘度を満足する数である)で表すことができる。

### 【0024】

また、分岐状のオルガノヒドロジェンポリシロキサンとしては、分岐源として、式： $R^3SiO_{1.5}$ で表される単位、式： $SiO_2$ で表される単位、または下記構造式(4)：

### 【0025】

#### 【化2】



で表される単位等を有するものを挙げることができる。

### 【0026】

本発明の(B)成分のオルガノハイドロジェンポリシロキサンを以下に示すが、これらに限定されるものではない。

分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖メチルフエニルポリシロキサン、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルフエニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルポリシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルハイドロジェンシロキサン・メチルフエニルシロキサン共重合体、分子鎖両末端ジメチルハイドロジェンシロキシ基封鎖ジメチルシロキサン・メチルトリフルオロプロピルシロキサン共重合体、式： $R^1_3SiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_2$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $SiO_2$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体、式： $R^1_2HSiO_{0.5}$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1_2SiO$ で示されるシロキサン単位と式： $R^1SiO_{1.5}$ で示されるシロキサン単位からなるオルガノポリシロキサン共重合体（前記各式中、 $R^1$ は前記のとおりである）。

これらのオルガノハイドロジェンポリシロキサンは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

### 【0027】

本発明の組成物中の(B)成分の配合割合は、得られる硬化物の耐熱性、機械的強度等の物理的性質が良好であり、硬化時に発泡しないことが必要である点から、本(B)成分中に含まれるケイ素原子に結合した水素原子の数が、上記(A)成分のオルガノポリシロキサン中に含まれるビニル基1個当たり、0.5~4.0個、特に0.8~3.0個となる割合であるのが好ましい。

## 【0028】

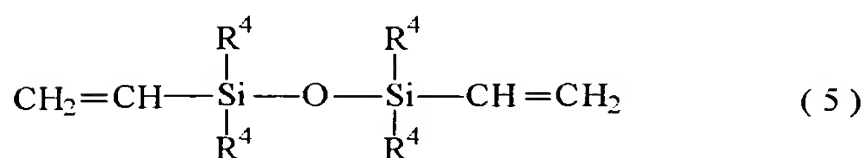
—(C)白金系触媒—

(C)成分の白金系触媒は、上記(A)成分中のビニル基と上記(B)成分中のSiHとの付加反応を促進し、本発明組成物の硬化物を得るために配合される周知の成分である。

この(C)成分としては、例えば、下記一般式(5)：

## 【0029】

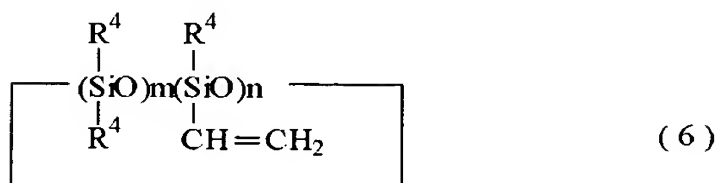
## 【化3】



、下記一般式(6)：

## 【0030】

## 【化4】



[上記各式中、 $\text{R}^4$ は独立に非置換または置換の1価炭化水素基であり、 $m$ は0～3、 $n$ は3～6、 $m+n$ の和は3～9の整数である]

等で表されるビニル基含有オルガノポリシロキサンを配位子とする白金錯体が好適に用いられる。

## 【0031】

上記 $\text{R}^4$ は、非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは1～12、更に好ましくは1～8の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリ

ール基；ベンジル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基等のアラルキル基；または、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等が挙げられ、中でもメチル基、ビニル基、フェニル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基が好ましい。

#### 【0032】

この白金錯体である(C)成分は公知であり、例えば、特公昭47-23679号公報に記載されているように、塩化白金酸と上記一般式(5)、(6)等で表される低分子シロキサンとを塩基性塩の存在下に加熱反応させて製造することができる。

#### 【0033】

本発明の(C)成分の白金系触媒の具体例としては、例えば、白金/1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン錯体、白金/2,4,6,8-テトラメチル-2,4,6,8-テトラビニルシクロテトラシロキサン錯体等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。

なお、白金系触媒は、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

#### 【0034】

本発明の組成物に対する(C)成分の配合量は、触媒として有効量であればよく、特に制限されないが、上記(A)および(B)成分の合計量に対して、白金金属原子の重量として、通常、0.5~500ppm、好ましくは1~100ppm、より好ましくは5~50ppm程度の範囲で配合すればよい。前記配合量が少なすぎると付加反応が著しく遅くなるか、または硬化しなくなり、逆に多すぎると硬化後のポリシロキサン組成物の耐熱性が低下し、また、白金は高価であることからコスト面で不利となる。

#### 【0035】

—(D)亜リン酸エステル—

(D)成分は、一般式： $P(OR^2)_3$

[式中、 $R^2$ は独立に非置換もしくは置換の1価炭化水素基および式： $-R^4-O-P(OR^2)_2$  (式中、 $R^2$ は前記のとおり、 $R^4$ は鎖中にエーテル結合性酸素原子を

有していてもよい炭素数2～20の2価炭化水素基である) から成る群より選ばれる少なくとも1種の基である]

で表される亜リン酸エステルである。この(D)成分は、上記(C)成分の白金系触媒の室温における付加反応に対する触媒能を抑制する機能を有する

### 【0036】

上記 $R^2$ としては、非置換または置換の、炭素原子数が好ましくは1～20、更に好ましくは1～15の1価炭化水素基であり、例えば、メチル基、エチル基、プロピル基、ブチル基等のアルキル基；ビニル基、アリル基、プロペニル基等のアルケニル基；シクロヘキシル基等のシクロアルキル基；フェニル基、トリル基等のアリール基；ベンジル基、 $\beta$ -フェニルプロピル基等のアラルキル基；または、これらの基の炭素原子に結合した水素原子の一部または全部をハロゲン原子、シアノ基などで置換したクロロメチル基、3,3,3-トリフルオロプロピル基、2-シアノエチル基等が挙げられる。

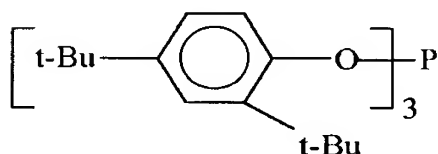
### 【0037】

本発明の(D)成分の亜リン酸エステルの具体例を以下に示すが、これらに限定されるものではない。

トリエチルホスファイト： $(EtO)_3P$ 、トリス(2-エチルヘキシル)ホスファイト： $[MeC_3H_6CH(Et)CH_2O]_3P$ 、トリフェニルホスファイト： $(PhO)_3P$ 、ジフェニルモノ(2-エチルヘキシル)ホスファイト： $(PhO)_2(MeC_3H_6CH(Et)CH_2O)P$ 、トリス(2,4-ジターシャリブチルフェニル)ホスファイト：

### 【0038】

#### 【化5】

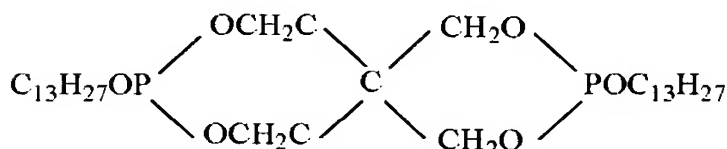


、テトラフェニルジプロピレングリコールジフォスファイト： $(PhO)_2PO-[CH(Me)-CH_2O]_2-P(OPh)_2$ 、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタ

エリスリトールテトラホスファイト： $[(\text{PhO})(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O})\text{P}-\text{OCH}_2]_4\text{C}$ 、テトラ(トリデシル)-4,4'-イソプロピリデンジフェニルジホスファイト： $(\text{C}_{13}\text{H}_{27}\text{O})_2\text{PO}-\text{Ph}-\text{C}(\text{Me})_2-\text{Ph}-\text{OP}(\text{OC}_{13}\text{H}_{27})_2$ 、ビス(トリデシル)ペンタエリスリトールジホスファイト：

【0039】

【化6】



(上記式中、Me、Et、Bu、Phは、それぞれ、メチル基、エチル基、ブチル基、フェニル基を示す。)

これらの亜リン酸エステルは、1種単独でも2種以上組み合わせても使用することができる。

【0040】

この(D)成分の亜リン酸エステルの配合量は、上記(C)成分中の白金金属原子に対してリン(P)原子として2当量以上、好ましくは3当量以上(即ち、白金金属原子1モルに対して、リン原子(P)として2モル以上、好ましくは3モル以上)である。前記配合量が2当量未満では室温における白金系触媒の付加反応に対する触媒能を完全に抑制できない。なお、前記亜リン酸エステルの配合量の上限は、亜リン酸エステルの白金金属原子への配位能力や(E)成分の酸化能力により変化するため特に限定されないが、組成物の加熱硬化性を損なわないようにする必要があることから2～10当量程度とすればよい。

【0041】

—(E)有機過酸化物—

(E)成分の有機過酸化物は、室温における組成物の長期保存においては、上記(D)成分とともに白金系触媒の付加反応に対する触媒能を効果的に抑制するとの機能を有する。しかも、加熱硬化段階においては、その分解温度で分解して自らの前記抑制作用を失うとともに、上記(D)成分を酸化させることで、(D)成分の前記

抑制作用をも失活させる機能をも有するものであり、白金系触媒による組成物の硬化を速やかで確実なものとすることができる。

#### 【0042】

この有機過酸化物としては、メチルエチルケトンパーオキシド、シクロヘキサンノンパーオキシド、メチルアセトアセテートパーオキシド、アセチルアセトンパーオキシド等のケトンパーオキシド；1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、2,2-ビス(t-ブチルパーオキシ)ブタン等のパーオキシケタール；1,1,3,3-テトラメチルブチルヒドロパーオキシド、クメンヒドロパーオキシド、t-ブチルヒドロパーオキシド等のヒドロパーオキシド；2,5-ジメチル-2,5-ビス(t-ブチルパーオキシ)ヘキサン、ジ-t-ブチルパーオキシド等のジアルキルパーオキシド；3,5,5-トリメチルヘキサノイルパーオキシド、m-トルイルパーオキシド等のジアシルパーオキシド；ジイソプロピルパーオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルパーオキシジカーボネート等のパーオキシカーボネート；t-ブチルパーオキシ・3,5,5-トリメチルヘキサノエート、t-ブチルパーオキシ・イソプロピルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシ・2-エチルヘキシルモノカーボネート、t-ブチルパーオキシベンゾエート等のパーオキシエステル；等が例示される。これらは、1種単独でも2種以上を組み合わせても使用することができる。

#### 【0043】

この(E)成分の配合量は、用いる有機過酸化物に含まれるパーオキシド結合(-OO-結合)の数を基準として、上記(D)成分の亜リン酸エステルに対して2当量以上、好ましくは3当量以上（即ち、例えば、-OO-結合を1個有する有機過酸化物の場合は、2モル以上、好ましくは3モル以上、また、-OO-結合を2個有する有機過酸化物の場合は、1/2モル以上、好ましくは3/2モル以上）である。前記配合量が2当量未満では、室温における白金系触媒の付加反応に対する触媒能を完全に抑制できず、また、加熱硬化段階において上記(D)成分の上記触媒能抑制作用を完全に失活させることができない。なお、前記有機過酸化物の配合量の上限は、特に限定されないが、分解残査による硬化特性への影響があることから15当量程度とすればよい。

## 【0044】

—その他の配合成分—

本発明組成物において、上記(A)～(E)成分以外の任意の成分として、例えば、ヒュームドシリカ、結晶性シリカ、沈降性シリカ、中空フィラー、シルセスキオキサン、ヒュームド二酸化チタン、酸化マグネシウム、酸化亜鉛、酸化鉄、水酸化アルミニウム、炭酸マグネシウム、炭酸カルシウム、炭酸亜鉛、層状マイカ、カーボンブラック、ケイ藻土、ガラス繊維等の無機質充填剤；および、これらの充填剤をオルガノアルコキシシラン化合物、オルガノクロロシラン化合物、オルガノシラザン化合物、低分子量シロキサン化合物等の有機ケイ素化合物により表面処理した充填剤を配合してもよい。また、シリコーンゴムパウダー、シリコーンレジンパウダー等を配合してもよい。

## 【0045】

更に、本発明組成物には、本発明の目的を損なわない範囲において、任意の成分として、例えば、アルケニル基を含有する直鎖状のオルガノポリシロキサン、ケイ素原子結合水素原子およびアルケニル基を含有しないオルガノポリシロキサン、耐熱性付与剤、難燃性付与剤、チクソ性付与剤、顔料、染料等を配合してもよい。

## 【0046】

[実施例1]

(A)  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位/ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 単位=0.7モル%/7モル%/83.2モル%/9.1モル%のモル比を有し、25℃における粘度が2,000mPa・sのオルガノポリシロキサン100部に、(B)ケイ素原子に結合した水素原子(SiH)の含有量が0.068重量%であり、末端がジメチルハイドロジェンシロキシ単位で封鎖されたジメチルポリシロキサン10部(SiHの数/(A)成分中のビニル基の数=0.7)、(C)塩化白金酸/1,3-ジピニルテトラメチルジシロキサン錯体(白金金属原子含有量:1重量%)0.05部(白金金属原子重量として、(A)+(B)の合計量に対して、5ppm)、(D)トリオクチルホスファイト0.0032部((C)成分中の白金金属原子に対して3倍当量)、および(E)t-ブチルパーオキシ・3,5,5-トリメチルヘキサノエート0.012部((D

)成分に対して 6.5倍当量)を均一に混合して組成物を得た。得られた組成物を容器内の密閉系で 40℃で 1ヶ月間放置したが、組成物が増粘することは全くなかった。

#### 【0047】

次いで、組成物を 130℃で 30分間加熱して硬化させ、透明なゲル状物を得た。このゲル状物の硬度を、JIS K 2220 (1/4コーン)稠度試験法に準じて測定した結果、20 (1/10mm)であった。また、上記(A)～(E)成分を混合して得た組成物を、直ちに上記と同条件で加熱硬化させて得られたゲル状物の硬度は、同様に 20 (1/10mm)であった。

#### 【0048】

##### [実施例 2]

(A)  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SiO}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位/ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 単位=0.85モル%/0.9モル%/2.1モル%/94.65モル%/1.5モル%のモル比を有し、25℃における粘度が1,000mPa・sのオルガノポリシロキサン 100部、末端がトリメチルシロキシ基で封鎖された、25℃における粘度が 700mPa・sである、ジフェニルシロキサン単位を 3モル%含有するジメチルシロキサン・ジフェニルシロキサン共重合体 60部、(B1)ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が 0.068重量%であり、末端がジメチルハイドロジェンシロキシ単位で封鎖されたジメチルポリシロキサン 6.9部、(B2)ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が 0.04重量%であり、末端の 50%がジメチルハイドロジェンシロキシ単位で封鎖され、残部の末端がトリメチルシロキシ単位で封鎖されたジメチルポリシロキサン 12部 ((B1)+(B2)中の SiHの数/(A)中のビニル基の数=0.9)、(C)塩化白金酸/1,3-ジピニルテトラメチルジシロキサン錯体 (白金金属原子含有量: 1重量%) 0.05部 (白金金属原子重量として、(A)+(B1)+(B2)の合計量に対して、5 ppm)、(D)トリフェニルホスファイト 0.00235部 ((C)成分中の白金金属原子に対して、3倍当量)、(E)1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.0075部 ((D)成分に対して、6.5倍当量)を均一に混合して組成物を得た。

#### 【0049】

得られた組成物を容器内の密閉系で 40℃で 1 ヶ月間放置したが、組成物が増粘することは全くなかった。

次いで、組成物を 130℃で 30分間加熱して硬化させ、透明なゲル状物を得た。このゲル状物の硬度を、JIS K 2220 (1/4コーン) 稠度試験法に準じて測定した結果、115 (1/10mm) であった。また、上記(A)～(E)成分を混合して得た組成物を、直ちに上記と同条件で加熱硬化させて得られたゲル状物の硬度は、同様に 115 (1/10mm) であった。

### 【0050】

#### [実施例 3]

(A)  $\text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_3)_2\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_3\text{SiO}_{0.5}$ 単位/ $(\text{CH}_3)_2\text{SiO}$ 単位/ $\text{CH}_3\text{SiO}_{1.5}$ 単位=1.24モル%/2.7モル%/92.86モル%/3.2モル%のモル比を有し、25℃における粘度が 400mPa・s のオルガノポリシロキサン 100部、(B)ケイ素原子に結合した水素原子の含有量が 0.13重量%である、末端がジメチルヒドロジェンシロキシ単位で封鎖されたジメチルポリシロキサン 8部 (SiHの数/(A)成分中のビニル基の数=0.6)、(C)塩化白金酸/1,3-ジピニルテトラメチルジシロキサン錯体 (白金金属原子含有量: 1重量%) 0.05部 (白金金属原子重量として、(A)+(B)の合計量に対して、5 ppm)、(D)トリオクチルホスファイト 0.0032部 ((C)成分中の白金金属原子に対して 3 倍当量)、(E1)1,1-ビス(t-ブチルパーオキシ)-3,3,5-トリメチルシクロヘキサン 0.0064部 ((D)成分に対して 5.5倍当量)、(E2)メチルアセトアセテートパーオキシド 0.0024部 ((D)成分に対して 1 倍当量) を均一に混合して組成物を得た。

### 【0051】

得られた組成物を容器内の密閉系で 40℃で放置したところ、20日後には著しく増粘していた。

次いで、組成物を 130℃で 30分間加熱して硬化させ、透明なゲル状物を得た。このゲル状物の硬度を、JIS K 2220 (1/4コーン) 稠度試験法に準じて測定した結果、87 (1/10mm) であった。また、上記(A)～(E)成分を混合して得た組成物を、直ちに上記と同条件で加熱硬化させて得られたゲル状物の硬度は、同様に 87 (1/10mm) であった。

## 【 0 0 5 2 】

## [実施例 4]

ヘキサメチルジシラザンを用いて表面処理され、表面にトリメチルシリル基を有する比表面積  $170\text{m}^2/\text{g}$  の疎水性シリカ 2 重量部を追加した以外は、実施例 2 と同様に均一に混合して組成物を得た。

## 【 0 0 5 3 】

得られた組成物を容器内の密閉系で  $40^\circ\text{C}$  で 1 ヶ月間保存したが、組成物の増粘はまったくなかった。

次いで、組成物を  $130^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱して硬化させ、透明なゲル状物を得た。このゲル状物の硬度を、JIS K 2220 (1/4 コーン) 稠度試験法に準じて測定した結果、110 (1/10mm) であった。また、上記 (A) ~ (E) 成分を混合して得た組成物を、直ちに上記と同条件で加熱硬化させて得られたゲル状物の硬度は、同様に 110 (1/10mm) であった。

## 【 0 0 5 4 】

## [比較例 1]

(E) t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.0019 部を使用しなかったこと以外は、実施例 1 と同様にして均一な組成物を得た。得られた組成物を、 $130^\circ\text{C}$  で 30 分間加熱したが硬化しなかった。

## 【 0 0 5 5 】

## [比較例 2]

(D) トリオクチルホスファイト 0.0011 部 ((C) 成分中の白金金属原子に対して 1 倍当量) を使用し、(E) t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.012 部を使用しなかった以外は、実施例 1 と同様にして均一な組成物を得た。

得られた組成物は  $25^\circ\text{C}$  で 24 時間後に、組成物がゲル化し、得られたゲル化物の針入度は 20 (1/10mm) であった。

## 【 0 0 5 6 】

## [比較例 3]

(E) t-ブチルパーオキシ-3,5,5-トリメチルヘキサノエート 0.0018 部 ((D) 成分に対して 1 倍当量) を使用した以外は、実施例 1 と同様にして均一な組成物を得

た。得られた組成物を 130℃で 30分間加熱したが硬化しなかった。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

本発明は、従来、室温における長期間の保存が不可能であった、ケイ素原子に結合した分子鎖末端に水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ケイ素原子に結合した脂肪族不飽和基を有する分岐状のオルガノポリシロキサンおよび付加反応を促進する白金系触媒を含む一液型オルガノポリシロキサングル組成物に、また、前記組成物に更に無機充填剤が配合された場合であっても、長期保存安定性を付与するとともに、使用時の加熱硬化性には何ら影響を及ぼすことがないとの優れた効果を奏するものである。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】

分子鎖末端に水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン、ビニル基を有する分岐状のオルガノポリシロキサンおよび白金系触媒を含む一液型オルガノポリシロキサングル組成物に、室温における長期保存安定性を付与すること。

【解決手段】

- (A) ビニル基を有する分岐状のオルガノポリシロキサン
- (B) 分子鎖末端に水素原子を有するオルガノハイドロジェンポリシロキサン
- (C) 白金系触媒
- (D) 亜リン酸エステル
- (E) 有機過酸化物

を含有して成る一液型オルガノポリシロキサングル組成物。

【選択図】 なし。

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2 0 0 2 - 3 5 8 6 2 9
受付番号	5 0 2 0 1 8 7 0 8 8 7
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0 0 9 5
作成日	平成 1 4 年 1 2 月 1 1 日

< 認定情報・付加情報 >

【提出日】	平成14年12月10日
-------	-------------

次頁無

特願 2002-358629

出願人履歴情報

識別番号

[000002060]

1. 変更年月日

1990年 8月22日

[変更理由]

新規登録

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社

2. 変更年月日

2003年 4月11日

[変更理由]

名称変更

住所変更

住 所

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

氏 名

信越化学工業株式会社